



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 14 420.6

Anmeldetag: 30. März 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

IPC: B 32 B, B 63 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Sleek

Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- 10 (i) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall,
- (ii) 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20 Volumen-%, bezogen auf das Volumen
- 15 der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall.

20

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente und deren Verwendung.

- Für Konstruktion von Schiffen, beispielsweise Schiffsrümpfen und
- 25 Laderaumabdeckungen, Brücken oder Hochhäusern müssen Konstruktionsteile verwendet werden, die erheblichen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten können. Derartige Konstruktionsteile bestehen aufgrund dieser Anforderungen üblicherweise aus Metallplatten oder Metallträgern, die durch eine entsprechende Geometrie oder geeignete Verstrebungen verstärkt sind. So bestehen
- 30 Schiffsrümpfe von Tankschiffen aufgrund von erhöhten Sicherheitsnormen üblicherweise aus einem inneren und einem äußeren Rumpf, wobei jeder Rumpf aus 15 mm dicken Stahlplatten, die durch ca. 2 m lange Stahlverstrebungen miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Da diese Stahlplatten erheblichen Kräften ausgesetzt
- 35 sind, werden sowohl die äußere, als auch die innere Stahlhülle durch aufgeschweißte Verstärkungselemente versteift. Nachteilig an diesen klassischen Konstruktionsteilen wirken sich sowohl die erheblichen Mengen an Stahl aus, die benötigt werden, als auch
- 40 die zeit- und arbeitsintensive Herstellung. Zudem weisen derartige Konstruktionsteile ein erhebliches Gewicht auf, wodurch sich eine geringere Tonnage der Schiffe und ein erhöhter Treibstoffbedarf ergibt. Zusätzlich sind solche klassischen Konstruktionselemente auf der Basis von Stahl sehr pflegeintensiv, da sowohl die
- 45 äußeren Oberfläche, als auch die Oberflächen der Stahlteile zwi-

2

schen der äußeren und inneren Hülle regelmäßig gegen Korrosion geschützt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Konstruktionsteile zu entwickeln, die großen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten und beispielsweise im Schiff-, Brücken- oder Hochhausbau Verwendung finden können. Die zu entwickelnden Konstruktionsteile, auch Verbundelemente genannt, sollen als Ersatz für bekannte Stahlkonstruktionen dienen und insbesondere Vorteile hinsichtlich Gewicht, Herstellungsprozeß und Wartungsintensität aufweisen. Insbesondere sollten die Verbundelemente mit großen Abmessungen einfach und schnell herzustellen sein und zudem durch eine verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse im Schiffbau verwendbar sein.

15 Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die eingangs beschriebenen Verbundelemente gelöst.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften insbesondere den Vorteil auf, daß auch Verbundelemente mit sehr großen Abmessungen zugänglich sind. Derartige Verbundelemente, die erhältlich sind durch Herstellung eines Kunststoffes (ii) zwischen zwei Metallplatten (i) und (iii), waren bislang aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii) während und nach seiner Umsetzung nur eingeschränkt zugänglich. Aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii), beispielsweise der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, erfolgt eine teilweise Ablösung des Kunststoffes (ii) von den Metallplatten (i) und/oder (iii). Gerade eine möglichst vollständige und sehr gute Haftung des Kunststoffes (ii) an den Metallplatten (i) und/oder (iii) ist aber für die mechanischen Eigenschaften eines solchen Verbundelementes von besonderer Bedeutung. Durch die Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) wird der Schrumpf von (ii) und damit eine teilweise Ablösung von (i) und/oder (iii) weitgehend vermieden.

Als Komponente (c) zur Herstellung von (ii) können allgemein bekannte, bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck vom 1 bar bevorzugt gasförmige Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium und/oder Neon. Bevorzugt wird Luft eingesetzt. Die Komponente (c) ist bevorzugt gegenüber der Komponente (a), besonders bevorzugt gegenüber den Komponenten (a) und (b) inert, d.h. eine Reaktivität des Gases gegenüber (a) und (b) ist kaum, bevorzugt nicht nachzuweisen. Der Einsatz des Gases (c) unterscheidet sich grundlegend von dem Einsatz üblicher Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen. Während übliche Treibmittel flüssig eingesetzt werden

3

und während der Umsetzung entweder aufgrund der Wärmeentwicklung verdampfen oder aber im Falle des Wassers aufgrund der Reaktion mit den Isocyanatgruppen gasförmiges Kohlendioxid entwickeln, wird in der vorliegenden Erfindung die Komponente (c) bevorzugt
5 bereits gasförmig eingesetzt.

Bevorzugt werden zur Herstellung von (ii) als (e) übliche Schaumstabilisatoren eingesetzt, die kommerziell erhältlich und dem Fachmann allgemein bekannt sind, beispielsweise allgemein be-
10 kannte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, z.B. Tegostab 2219 der Firma Goldschmidt. Der Anteil an diesen Schaumstabilisatoren bei der Herstellung von (ii) beträgt bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zur Herstellung
15 von (ii) eingesetzten Komponenten (b), (e) und gegebenenfalls (d). Der Einsatz dieser Schaumstabilisatoren bewirkt, daß die Komponente (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) stabilisiert wird.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann man derart durchführen, daß man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii), üblicherweise Polyurethane, die gegebenenfalls Harnstoff- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber
25 Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

30

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte kann man trotz des Einsatz von (c) als kompakte Produkte bezeichnen, da ein Netzwerk von mit Gas gefüllten Zellen nicht ausgebildet wird.

35 Bevorzugt wird die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchgeführt, d.h. (i) und (iii) befinden sich bei der Befüllung mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) in einer Form, die nach der vollständigen Eintragung der Ausgangskomponenten verschlossen wird. Nach der Umsetzung der Ausgangskomponenten zur
40 Herstellung von (ii) kann das Verbundelement entformt werden.

Bevorzugt kann man die Oberflächen von (i) und/oder (iii), an die (ii) nach der Herstellung der Verbundelemente haftet, mit Sand bestrahlen. Dieses Sandstrahlen kann nach üblichen Verfahren
45 erfolgen. Beispielsweise kann man die Oberflächen unter hohem Druck mit üblichem Sand bestrahlen und damit beispielsweise rei-

4

nigen und Aufrauhen. Geeignete Apparaturen für eine solche Behandlung sind kommerziell erhältlich.

- Durch diese Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii), die
5 nach der Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) sowie
gegebenenfalls (d) und/oder (e) in Kontakt mit (ii) stehen, führt
zu einer deutlich verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii).
Das Sandstrahlen wird bevorzugt direkt vor der Einbringung der
Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und
10 (iii) durchgeführt.

- Nach der bevorzugten Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii)
werden diese Schichten bevorzugt in geeigneter Anordnung,
beispielsweise parallel zueinander, fixiert. Der Abstand wird
15 üblicherweise so gewählt, daß der Raum zwischen (i) und (iii)
eine Dicke von 10 bis 100 mm aufweist. Die Fixierung von (i) und
(iii) kann beispielsweise durch Abstandshalter erfolgen. Die Rän-
der des Zwischenraumes können bevorzugt derart abgedichtet wer-
den, daß der Raum zwischen (i) und (iii) zwar mit (a), (b) und
20 (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) gefüllt werden kann,
ein Herausfließen dieser Komponenten aber verhindert wird. Das
Abdichten kann mit üblichen Kunststoff- oder Metallfolien und/
oder Metallplatten, die auch als Abstandshalter dienen können,
erfolgen.

- 25 Die Schichten (i) und (iii) können bevorzugt als übliche Metall-
platten, beispielsweise Stahlplatten, mit den erfindungsgemäßen
Dicken eingesetzt werden.

- 30 Die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) kann sowohl in
vertikaler Ausrichtung von (i) und (iii), als auch in horizonta-
ler Ausrichtung von (i) und (iii) erfolgen.

- Das Befüllen des Raumes zwischen (i) und (iii) mit (a), (b) und
35 (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) kann mit üblichen
Fördereinrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt wer-
den, beispielsweise Hoch- und Niederdruckmaschinen, vorzugsweise
Hochdruckmaschinen.

- 40 Die Förderleistung kann in Abhängigkeit des zu befüllenden Volu-
mens variiert werden. Um eine homogene Durchhärtung von (ii) zu
gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung der-
art gewählt, daß der zu befüllende Raum innerhalb von 0,5 bis 20
min mit den Komponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden
45 kann.

5

Als Schichten (i) und (iii), üblicherweise Platten, können übliche Metalle verwendet werden, beispielsweise Eisen, üblicher Stahl, alle Arten von veredeltem Stahl, Aluminium und/oder Kupfer.

5

Sowohl (i) als auch (iii) können beschichtet, beispielsweise grundiert, lackiert und/oder mit üblichen Kunststoffen beschichtet bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eingesetzt werden. Bevorzugt werden (i) und (iii) unbeschichtet
10 und besonders bevorzugt beispielsweise durch übliches Sandstrahlen gereinigt eingesetzt.

Die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten (ii), üblicherweise Polyurethan- und gegebenenfalls Polyisocyanuratprodukten, insbesondere Polyurethanelastomeren, durch Umsetzung von
15 (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ist vielfach beschrieben worden. Die Zugabe von Treibmitteln zu
20 den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) wird bevorzugt vermieden. Um einen unkontrollierten Schäumprozeß weitestgehend zu vermeiden, sollten sowohl die Ausgangskomponenten (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) als auch die Oberflächen von (i) und (iii), die mit den Reaktionskomponenten in Berührung
25 kommen, bevorzugt trocken sein.

Der Wassergehalt in der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) beträgt bevorzugt 0 bis 0,03 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 Gew.-%, bezogen auf das
30 Gewicht der Reaktionsmischung. Der Wassergehalt insbesondere in der Komponente (b) kann beispielsweise durch Destillation entsprechend eingestellt werden. Es ist zudem möglich, der Reaktionsmischung Verbindungen zuzugeben, die Wasser binden und damit eine Treibreaktion verhindern. Derartige Verbindungen, beispielsweise Molekularsiebe, sind allgemein bekannt. Z.B. können Silikate und Oxazolidine in geeigneter, bevorzugt fein verteilter
35 Form verwendet werden. Diese Verbindungen können bevorzugt in Mengen von 0 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, bevorzugt der Komponente
40 (b) zugesetzt werden.

Die Ausgangsstoffe (a), (b), (d) und (e) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:
Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen,
45 cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder iscyanurati-

6

- siert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetra-
- 5 methylen-diisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexamethylen-diisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder 1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden
- 10 Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem
- 15 können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4'-, 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Mischungen
- 20 enthaltend Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und mindestens eines der MDI-Isomere.

- Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die als gegenüber
- 25 Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, z.B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyalkohole, Polyesterpolyalkohole, Polythioether-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate
- 30 oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Diese Verbindungen weisen üblicherweise eine Funktionalität von 2 bis 6 und ein Molekulargewicht von 400 bis 8000 auf und sind dem Fachmann allgemein bekannt.
- 35 Beispielsweise kommen als Polyetherpolyalkohole, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylendioxyden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxyd, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxyd, Styroloxyd und vorzugsweise Ethylenoxyd und/oder 1,2-Propylenoxyd an übliche Startersubstanzen erhältlich sind.
- 40 Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Hydroxylgruppen und/oder mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Starter-
- 45 substanzsubstanzen Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker,

7

- beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit, Sorbitol, Ethylen-diamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethyldiamin, Iso-phorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethyl-amino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethylentrimamin, 5 Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin eingesetzt werden.

- Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide 10 verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

- 15 Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ali-phatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt 20 werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und insbesondere 600 bis 1500.

- 25 Die erfindungsgemäßen Verbundelemente werden bevorzugt unter Verwendung von Polyetherpolyalkoholen als Komponente (b) zur Umsetzung mit den Isocyanaten hergestellt, zweckmäßigerweise sol-che mit einer mittleren Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6, und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000.

- 30 Die Verwendung von Polyetherpolyalkoholen bietet erhebliche Vor-teile durch eine verbesserte Stabilität der Polyisocyanat-Poly-additionsprodukte gegen eine hydrolytische Spaltung und aufgrund der geringeren Viskosität, jeweils im Vergleich mit Polyesterpo- 35 lyalkoholen. Die verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse ist ins-besondere bei einem Einsatz im Schiffbau vorteilhaft. Die gerin-gere Viskosität der Polyetherpolyalkohole und der Reaktionsmi-schung zur Herstellung von (ii) enthaltend die Polyetherpolyal-kohle ermöglicht eine schnellere und einfachere Befüllung des 40 Raumes zwischen (i) und (iii) mit der Reaktionsmischung zur Her-stellung der Verbundelemente. Aufgrund der erheblichen Abmessun-gen insbesondere von Konstruktionsteilen im Schiffbau sind niedrigviskose Flüssigkeiten von erheblichem Vorteil.

- 45 Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen sind des weiteren Substanzen geeignet, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive

8

Gruppen aufweisen. Unter dem Ausdruck Kohlenwasserstoffgerüst ist eine ununterbrochene Abfolge von Kohlenstoffatomen zu verstehen, die nicht wie beispielsweise im Falle von Ethern mit Sauerstoffatomen unterbrochen ist. Als solche Substanzen, im Folgenden auch 5 als (b3) bezeichnet, können beispielsweise Rizinusöl und deren Derivate eingesetzt werden.

- Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren zusätzlich zu den genannten Verbindungen mit einem üblichen 10 Molekulargewicht von 400 bis 8000 gegebenenfalls Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <400 als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch der 15 Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder 20 araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 25 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle und/oder Diamine wie z.B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluene- 30 diamin.

- Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer 35 Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

- Außerdem können als (b) aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren zur Optimierung des 40 Härungsverlaufes bei der Herstellung von (ii) eingesetzt werden. Beispiele für solche Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenylelessigsäure, 45 Phthalsäure, Toluolsulfonsäure, Derivate der genannten Säuren, Isomere der genannten Säuren und beliebigen Mischungen der genannten Säuren. Der Gewichtsanteil dieser Säuren kann 0 bis 5

9

Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (b), betragen.

Bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

5

- (b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und
- (b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.

10

Besonders bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

15

- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.

20

25

30

Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyetherpolyalkoholen zu Polyesterpolyalkoholen in der Komponente (b) > 100, besonders bevorzugt > 1000, insbesondere werden zur Herstellung von (ii) keine Polyesterpolyalkohole als (b) eingesetzt.

35

Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die Verbindungen (b), wie auch die anderen Komponenten zur Herstellung von (ii), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen zu vermeiden.

40

Als Katalysatoren (d) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15

45

10

Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin,

- 5 Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6,
- 10 Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethyl-
- 15 aminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutyldilaurylzinnmercaptid,
- 20 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen
- 25 OH-Gruppen.

Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (d) durchzuführen, um die Reaktion zu beschleunigen.

30

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) können gegebenenfalls (e) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente,

- 35 Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische, bakteriostatisch wirkende Substanzen und die bereits genannten Molekularsiebe und Schaumstabilisatoren.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in

- 40 Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Struktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B.
- 45 ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfon-

11

säure und Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.

- 5 Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat,
- 10 Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid,
- 15 Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammenschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenen-
- 20 falls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammenschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reakt-
- 25 tiven Verbindungen, zu verwenden.

- Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel
- 30 zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie
- 35 Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und syn-
- 40 thetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf
- 45 der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen

12

und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

- Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-%
- 5 Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikrogaskugeln. Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, daß das Eintragen der Komponenten zur Herstel-
- 10 lung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe Partikelgrößen von < 0,5 mm auf.

- Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyol-
- 15 komponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt.

- Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der
- 20 Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit dem des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung auftreten.

25

Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e).

- 30 Besonders bevorzugt setzt man zur Umsetzung mit (a), d.h. zur Herstellung von (ii) eine Mischung ein, die enthält:

- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevor-
- 35 zugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevor-
- zugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150
- 40 bis 399 und
- (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoff-
- atomen,

45

13

wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,

- 5 (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Schaumstabilisatoren,

sowie

- 10 (e2) 0 bis 5, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Molekularsiebe.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bevorzugt in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt.
- 15 Falls (ii) zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.
- 25 Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik hergestellt.
- 30 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Katalysatoren (d) und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (e) in der Komponente (A) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und
- 35 als Komponente (B) die Isocyanate (a) zu verwenden.

Die Komponente (c) kann der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) zugeführt werden, und/oder den einzelnen, bereits beschriebenen Komponenten (a), (b), (A)

- 40 und/oder (B). Die Komponente, die mit (c) gemischt wird, liegt üblicherweise flüssig vor. Bevorzugt wird die Komponenten in die Komponente (b) gemischt.

- Das Mischen der entsprechenden Komponente mit (c) kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann (c) durch allgemein bekannte Beladungseinrichtungen, beispielsweise Luftbeladungseinrichtungen, bevorzugt unter Druck, beispielsweise

14

aus einem Druckbehälter oder durch einen Kompressor komprimiert, z.B. durch eine Düse der entsprechenden Komponente zugeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine weitgehende Durchmischung der entsprechenden Komponenten mit (c), so daß Gasblasen von (c) in der
5 üblicherweise flüssigen Komponente bevorzugt eine Größe von 0,0001 bis 10, besonders bevorzugt 0,0001 bis 1 mm aufweisen.

Der Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) kann in der Rücklaufleitung der Hochdruckmaschine mit allge-
10 mein bekannten Meßgeräten über die Dichte der Reaktionsmischung bestimmt werden. Die Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung kann über eine Kontrolleinheit bevorzugt automatisch auf der Grundlage dieser Dichte reguliert werden. Die Komponentendichte kann wäh-
rend der üblichen Zirkulation des Materials in der Maschine auch
15 bei sehr niedriger Zirkulationsgeschwindigkeit online bestimmt und reguliert werden.

Das Sandwichelement kann beispielsweise hergestellt werden, indem man den zwischen (i) und (iii) mit den Ausgangskomponenten zur
20 Herstellung von (ii) zu befüllenden Raum mit Ausnahme von einer Zuleitung und Ableitung für die Ausgangskomponenten abdichtet, und die Ausgangskomponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) bevorzugt gemischt über die Zuleitung, bevorzugt mit einer üblichen Hochdruckmaschine, in den Raum zwischen (i) und
25 (iii) füllt.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und wie bereits beschrieben in den Raum zwischen (i) und (iii) einge-
30 bracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke, bevorzugt aber durch das bei Hochdruckmaschinen übliche Gegenstromprinzip erfolgen, bei dem A- und B-Komponenten-Strahl sich im Mischkopf unter jeweils hohem Druck treffen und vermischen, wobei der Strahl einer jeden Komponente
35 auch geteilt sein kann. Die Reaktionstemperatur, d.h. die Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, beträgt üblicherweise > 20°C, bevorzugt 50 bis 150°C.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) der erfindungsgemäß
40 hergestellten Verbundelemente weisen bevorzugt ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50°C (nach DIN 53457), eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa (nach DIN 53530), eine Dehnung von > 30% im Temperaturbereich von -45 bis +50°C (nach DIN 53504), eine Zugfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN
45 53504) und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53421) auf.

15

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren, erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen folgende Vorteile gegenüber bekannten Konstruktionen auf:

- 5 • Aufgrund des Einsatzes von (c) kann ein Schrumpf von (ii) und damit eine Beeinträchtigung der Haftung von (ii) an (i) und (iii) vermieden werden.
- Streben und ähnliche Versteifungselemente werden fast vollständig überflüssig. Dies führt zu einer erheblichen Kostenreduktion in
- 10 der Produktion durch Materialersparnis und einen wesentlich einfacheren Korrosionsschutz.
- Bei einem Einsatz im Schiffbau ergeben sich durch das geringere Gewicht eine höhere Tonnage bzw. ein geringerer Treibstoffverbrauch.
- 15 • Die Wartung beispielsweise hinsichtlich Korrosionsschutz wird wesentlich vereinfacht. Dadurch ergeben sich längere Instandsetzungsintervalle.
- Die Sandwichstruktur mit dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, beispielsweise dem Polyurethanelastomer, führt zu einer besseren
- 20 Energieabsorption und damit geringeren Rißfortpflanzung. Bekannte Stahlkonstruktionen neigen nach einer Perforierung bei weiterer Belastung stark zu einer Rißbildung, d.h. die Leckage breitet sich großflächig über den Schiffsrumpf aus. Dadurch ergibt sich eine Minimierung des Schadensrisikos im Falle von Unfällen oder
- 25 extremen Belastungen. Dieser verbesserte Sicherheitsstandard ist insbesondere für Tankschiffe vorteilhaft.
- Die bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte auf der Basis von Polyetherpolyalkoholen sind stabiler gegen einen hydrolytischen Abbau als Produkte auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen.
- 30 Dies bietet insbesondere für einen Einsatz der Verbundelemente im Schiffbau erhebliche Vorteile.
- Die bevorzugte Reaktionsmischung enthaltend die Polyetherpolyalkohole zur Herstellung von (ii) weist eine deutlich niedrigere Viskosität als Reaktionsmischungen auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen auf. Dadurch ist eine einfachere und schnellere Fertigung der Verbundelemente möglich.
- 35 • Der bevorzugte Gehalt an Füllstoffen in den bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bewirkt eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von (ii) und damit eine Angleichung an die Koeffizienten von (i) und (iii). Spannungen zwischen (i), (ii) und (iii) durch eine thermischen Belastung insbesondere durch die Umgebungstemperatur, beispielsweise im Falle von Schiffsrümpfen durch unterschiedliche Wassertemperaturen, konnten erfindungsgemäß verringert werden. Die Haftung von (ii) an (i)
- 40 und (iii) wurde dadurch nachhaltig verbessert.

16

- Durch das bevorzugte Bestrahlen der Oberflächen von (i) und (iii) Sand konnte die Haftung von (ii) an (i) und (iii) deutlich verbessert werden. Durch die verbesserte Haftung werden stabilere und haltbarere Konstruktionselemente zugänglich.

5

Entsprechend finden die erfindungsgemäß erhältlichen Verbundelemente Verwendung vor allem in Bereichen, in denen Konstruktionselemente benötigt werden, die großen Kräften standhalten, beispielsweise als Konstruktionsteile im Schiffbau, z.B. in

- 10 Schiffsrümpfen, beispielsweise Schiffsdoppelrümpfe mit einer äußeren und einer inneren Wand, und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken oder als Konstruktionselemente im Hausbau, insbesondere in Hochhäusern.

- 15 Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind nicht mit klassischen Sandwichelementen zu verwechseln, die als Kern einen Polyurethan- und/oder Polyisocyanurathartschaumstoff enthalten und üblicherweise zur thermischen Isolierung eingesetzt werden. Derartige bekannte Sandwichelemente wären aufgrund ihrer vergleichsweise
- 20 geringeren mechanischen Belastbarkeit nicht für die genannten Anwendungsbereiche geeignet.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:
- 5
- (i) 2 bis 20 mm Metall,
 - (ii) 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
 - (iii) 2 bis 20 mm Metall.
- 10
2. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Luft als Gas (c).
3. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Schaumstabilisatoren als (e).
- 15
4. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) mindestens ein Polyetherpolyol einsetzt.
- 20
5. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25
- (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.
6. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 30
- (ii) ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis $+50^{\circ}\text{C}$, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa, eine Dehnung von $> 30\%$ im Temperaturbereich von -45 bis $+50^{\circ}\text{C}$, eine Zugfestigkeit von > 20 MPa und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa aufweist.
- 35
7. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen
- 40
- (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

2

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung einsetzt, die enthält:
- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,
- (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Schaumstabilisatoren,
- sowie
- (e2) 0 bis 5, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Molekularsiebe.
10. Verbundelemente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 7.
11. Verwendung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10 als Konstruktionsteile im Schiffbau, beispielsweise in Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken.
12. Schiffe oder Brücken enthaltend Verbundelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10.

Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Zusammenfassung

5

Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- (i) 2 bis 20 mm Metall,
- (ii) 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm Metall.

20

25

30

35

40

45



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Susan ANTHONY BA, ACIS,

Director of RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 30 March 1999 under the number 199 14 420.6 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

For and on behalf of RWS Group plc

The 20th day of April 2004

19 **FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY**

[crest]

**GERMAN PATENT
AND TRADEMARK
OFFICE**

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 199 14 420 A1**

51 Int. Cl.7:
B 32 B 15/08
B 32 B 27/40
B 83 B 3/00

21 File reference 199 14 420.6
22 Date of filing 30. 3. 1999
43 Date laid open 5. 10. 2000

71 Applicant:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Inventor:
Bartz, Thomas, Dr., 82140 Olching, DE;
Knoblauch, Georg, 81247 Munich, DE; Wild,
Heike, 82140 Olching, DE; Forster, Heinz,
82515 Wolfhausen, DE; Mertes, Jürgen, Dr.,
67122 Altrip, DE; Reese, Hans-Juergen, 82140
Olching, DE; Rank, Mathäus, 82140 Olching,
DE; Hohl, Karl-Werner, 82291 Mammendorf,
DE.

The following details have been taken from the documents submitted by the Applicant

⑤ **Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte**

⑦ **Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:**

- (i) 2 bis 20 mm Metall,
- (ii) 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm Metall.

composite elements which have the following layer structure:

- (i) from 2 to 20 mm of metal,
- (ii) from 10 to 100 mm of polyisocyanate polyaddition products obtainable by reacting (a) isocyanates with (b) compounds which are reactive toward isocyanates in the presence of from 0.1 to 50% by volume based on the volume of the polyisocyanate polyaddition products, of at least one gas (c) and also, if desired, (d) catalysts and/or (e) auxiliaries and/or additives,
- (iii) from 2 to 20 mm of metal.

DE 199 14 420 A 1

DE 199 14420 A1

Composite elements containing polyisocyanate polyaddition products

5 The present invention relates to composite elements which have the following layer structure:

- (i) from 2 to 20 mm, preferably from 5 to 20 mm, particularly preferably from 5 to 10 mm, of metal,
- 10 (ii) from 10 to 100 mm of polyisocyanate polyaddition products obtainable by reacting (a) isocyanates with (b) compounds which are reactive toward isocyanates in the presence of from 0.1 to 50% by volume, preferably from 1 to 20% by volume, based on the volume of the polyisocyanate
- 15 polyaddition products, of at least one gas (c) and also, if desired, (d) catalysts and/or (e) auxiliaries and/or additives,
- (iii) from 2 to 20 mm, preferably from 5 to 20 mm, particularly preferably from 5 to 10 mm, of metal.

20

The invention further relates to a process for producing these composite elements and to their use.

The construction of ships, for example ship's hulls and hold
25 covers, bridges or high-rise buildings require the use of structural components which can withstand considerable external forces. Owing to these requirements, such structural components usually comprise metal plates or metal supports which are strengthened by means of an appropriate geometry or suitable
30 struts. Thus, hulls of tankers usually consist, because of increased safety standards, of an inner and an outer hull, with each hull being made up of 15 mm thick steel plates which are connected to one another by steel struts about 2 m long. Since these steel plates are subjected to considerable forces, both the
35 inner and outer steel shells are reinforced by welded-on reinforcing elements. Disadvantages of these classical structural components are both the considerable amounts of steel which are required and the time-consuming and labor-intensive method of manufacture. In addition, such structural components have a
40 considerable weight resulting in a lower tonnage of the ship and increased fuel consumption. Furthermore, such classical structural elements based on steel require a great deal of maintenance since both the outer surface and the surfaces of the steel parts between the outer and inner shells regularly have to
45 be protected against corrosion.

It is an object of the present invention to develop structural components which withstand high external forces and can be used, for example, in shipbuilding, bridge construction or construction of high-rise buildings. The structural components to be developed, also referred to as composite elements, should be able to serve as replacements for known steel structures and, in particular, have advantages in respect of their weight, manufacturing process and maintenance intensity. In particular, the composite elements having large dimensions should be simple and quick to produce and also be able to be used in shipbuilding due to an improved resistance to hydrolysis.

We have found that this object is achieved by the composite elements described at the outset.

The composite elements of the present invention have, apart from excellent mechanical properties, the particular advantage that composite elements having very large dimensions are also obtainable. Such composite elements, which are obtainable by preparing a synthetic polymer (ii) between two metal plates (i) and (iii), have hitherto been obtainable only to a restricted extent because of the shrinkage of the synthetic polymer (ii) during and after its reaction. Owing to the shrinkage of the synthetic polymer (ii), for example the polyisocyanate polyaddition products, partial detachment of the synthetic polymer (ii) from the metal plates (i) and/or (iii) occurs. However, a very complete and very good adhesion of the synthetic polymer (ii) to the metal plates (i) and/or (iii) is of particular importance to the mechanical properties of such a composite element. The reaction of (a) with (b) in the presence of (c) largely avoids the shrinkage of (ii) and thus partial detachment from (i) and/or (iii).

As component (c) for preparing (ii), it is possible to use generally known compounds which are preferably gaseous at 25°C and a pressure of 1 bar, for example air, carbon dioxide, nitrogen, helium and/or neon. Preference is given to using air. The component (c) is preferably inert toward the component (a), particularly preferably toward the components (a) and (b), i.e. reaction of the gas with (a) and (b) is barely detectable, preferably undetectable. The use of the gas (c) is fundamentally different from the use of customary blowing agents for producing foamed polyurethanes. While customary blowing agents are used in liquid form and during the reaction either vaporized as a result of the heat of reaction or else, in the case of water, form gaseous carbon dioxide owing to the reaction with the isocyanate

groups, in the present invention preference is given to using the component (c) in gaseous form.

For preparing (ii), preference is given to using, as (e),
5 customary foam stabilizers which are commercially available and are generally known to those skilled in the art, for example generally known polysiloxane-polyoxyalkylene block copolymers, e.g. Tegostab 2219 from Goldschmidt. The proportion of these foam stabilizers in the preparation of (ii) is preferably from 0.001
10 to 10% by weight, particularly preferably from 0.01 to 10% by weight, in particular from 0.01 to 2% by weight, based on the weight of the components (b), (e) and, if used, (d) employed for the preparation of (ii). The use of these foam stabilizers stabilizes the component (c) in the reaction mixture for
15 preparing (ii).

The composite elements of the present invention can be produced by preparing, between (i) and (iii), polyisocyanate polyaddition products (ii), usually polyurethanes which can, if desired,
20 contain urea and/or isocyanurate structures, which adhere to (i) and (iii) by reacting (a) isocyanates with (b) compounds which are reactive toward isocyanates in the presence of from 1 to 50% by volume, based on the volume of the polyisocyanate polyaddition products, of at least one gas (c) and also, if desired, (d)
25 catalysts and/or (e) auxiliaries and/or additives.

The polyisocyanate polyaddition products can be described as compact products despite the use of (c), since a network of gas-filled cells is not formed.

30 The reaction is preferably carried out in a closed mold, i.e. (i) and (iii) are present, during filling with the starting components for preparing (ii), in a mold which is closed after complete introduction of the starting components. After the
35 reaction of the starting components for preparing (ii), the composite element can be removed from the mold.

The surfaces of (i) and/or (iii) to which (ii) adheres after production of the composite elements are preferably sandblasted.
40 This sandblasting can be carried out by conventional methods. For example, the surfaces can be blasted with customary sand under high pressure and thus, for example, cleaned and roughened. Suitable equipment for such treatment is commercially available.

45 This treatment of the surfaces of (i) and (iii) which are in contact with (ii) after the reaction of (a) with (b) in the presence of (c) and also, if desired, (d) and/or (e) leads to

considerably improved adhesion of (ii) to (i) and (iii). Sandblasting is preferably carried out immediately before introduction of the components for preparing (ii) into the space between (i) and (iii).

5

After the preferred treatment of the surfaces of (i) and (iii), these layers are preferably fixed in a suitable arrangement, for example parallel to one another. The spacing is usually selected such that the space between (i) and (iii) has a thickness of from 10 to 100 mm. (i) and (iii) can, for example, be fixed in place by means of spacers. The edges of the intermediate space are preferably sealed such that the space between (i) and (iii) can be filled with (a) and (b) and (c) and also, if desired, (d) and/or (e) but these components are prevented from flowing out. Sealing can be carried out using customary plastic films or metal foils and/or metal plates which can also serve as spacers.

The layers (i) and (iii) are preferably customary metal plates, for example steel plates, having the thicknesses according to the present invention.

The space between (i) and (iii) can be filled either with (i) and (iii) aligned vertically or with (i) and (iii) aligned horizontally.

25

The filling of the space between (i) and (iii) with (a), (b) and (c) and also, if desired, (d) and/or (e) can be carried out using customary feeding equipment, preferably continuously, for example by means of high- and low-pressure machines, preferably high-pressure machines.

The feed rate can be varied depending on the volume to be filled. To ensure homogeneous curing of (ii), the feed rate and the feeding equipment are selected such that the space to be filled can be filled with the components for preparing (ii) within 0.5 - 20 minutes.

As layers (i) and (iii), usually plates, use can be made of customary metals, for example iron, conventional steel, all types of alloy steel, aluminum and/or copper.

Both (i) and (iii) can be used in coated form, for example primed, painted and/or coated with customary plastics, for producing the composite elements of the present invention. Preferably, (i) and (iii) are used in uncoated form and are

particularly preferably cleaned, for example by customary sandblasting, before use.

The preparation of the polyisocyanate polyaddition products (ii),
5 usually polyurethane and if desired polyisocyanurate products, in particular polyurethane elastomers, by reacting (a) isocyanates with (b) compounds which are reactive toward isocyanates in the presence of (c) and also, if desired, (d) catalysts and/or (e) auxiliaries and/or additives has been described extensively. The
10 addition of blowing agents to the starting components for preparing (ii) is preferably avoided. To very largely avoid an uncontrolled foaming process, both the starting components (b) and (c) and also, if used, (d) and/or (e) as well as the surfaces of (i) and (iii) which come into contact with the reaction
15 components should preferably be dry.

The water content of the reaction mixture comprising (a), (b), (c) and, if used, (d) and/or (e) is preferably from 0 to 0.03 % by weight, particularly preferably 0% by weight, based on the
20 weight of the reaction mixture. The water content of, in particular, the component (b) can be set to the appropriate level by, for example, distillation. It is also possible to add compounds which bind water and thus prevent a blowing reaction to the reaction mixture. Such compounds, for example molecular
25 sieves, are generally known. For example, it is possible to use silicates and oxazolidines in a suitable, preferably finely divided form. These compounds are preferably added to the reaction mixture, preferably the component (b), in amounts of from 0 to 5% by weight, particularly preferably from 1 to 3% by
30 weight, based on the weight of the reaction mixture.

The starting materials (a), (b), (d) and (e) in the process of the present invention are described below by way of example:

35 Suitable isocyanates (a) are the aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or aromatic isocyanates, preferably diisocyanates, which are known per se and may have been modified by introduction of biuret and/or isocyanurate groups by generally known methods. Specific examples are: alkylene diisocyanates
40 having from 4 to 12 carbon atoms in the alkylene radicals, e.g. dodecane 1,12-diisocyanate, 2-ethyltetramethylene 1,4-diisocyanate, 2-methylpentamethylene 1,5-diisocyanate, tetramethylene 1,4-diisocyanate, lysine ester diisocyanates (LDI), hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI), cyclohexane 1,3-
45 and/or 1,4-diisocyanate, hexahydrotolylene 2,4-and 2,6-diisocyanate and also the corresponding isomer mixtures, dicyclohexylmethane 4,4'-, 2,2'- and 2,4'-diisocyanate and also

- the corresponding isomer mixtures,
 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (IPDI), tolylene 2,4- and/or 2,6-diisocyanate (TDI), diphenylmethane 4,4'-, 2,4'- and/or 2,2'-diisocyanate (MDI),
- 5 polyphenylpolymethylene polyisocyanates and/or mixtures comprising at least two of the abovementioned isocyanates. Furthermore, diisocyanates and/or polyisocyanates containing ester, urea, allophanate, carbodiimide, uretdione and/or urethane groups can be used in the process of the present invention.
- 10 Preference is given to using 2,4'-, 2,2'- and/or 4,4'- MDI and/or polyphenylpolymethylene polyisocyanates, particularly preferably mixtures comprising polyphenylpolymethylene polyisocyanates and at least one of the MDI isomers.
- 15 As compounds (b) which are reactive toward isocyanates, use can be made, for example, of compounds which have hydroxyl, thiol and/or primary and/or secondary amino groups as groups which are reactive toward isocyanates, e.g. polyols selected from the group consisting of polyether polyalcohols, polyester polyalcohols,
- 20 polythioether polyols, hydroxyl-containing polyacetals and hydroxyl-containing aliphatic polycarbonates or mixtures of at least two of the polyols mentioned. These compounds usually have a functionality of from 2 to 6 and a molecular weight of from 400 to 8000 and are generally known to those skilled in the art.
- 25 Examples of suitable polyether polyalcohols are those which are obtainable by known methods by addition of alkylene oxides, for example tetrahydrofuran, 1,3-propylene oxide, 1,2- or 2,3-butylene oxide, styrene oxide and preferably ethylene oxide
- 30 and/or 1,2-propylene oxide onto customary initiator substances. Initiator substances which can be used are, for example, known aliphatic, araliphatic, cycloaliphatic and/or aromatic compounds which contain at least one, preferably from 2 to 4, hydroxyl groups and/or at least one, preferably from 2 to 4, amino groups.
- 35 Examples of initiator substances which can be used are ethane diol, diethylene glycol, 1,2- or 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,7-heptanediol, glycerol, trimethylolpropane, neopentyl glycol, sugar, for example sucrose, pentaerythritol, sorbitol, ethylenediamine, propanediamine,
- 40 neopentanediamine, hexamethylene diamine, isophoronediamine, 4,4'-diaminodicyclohexylmethane, 2-(ethylamino)ethylamine, 3-(methylamino)propylamine, diethylenetriamine, dipropylenetriamine and/or N,N'-bis(3-aminopropyl)ethylene-diamine.

The alkylene oxides can be used individually, alternately in succession or as mixtures. Preference is given to using alkylene oxides which lead to primary hydroxyl groups in the polyol. The polyols used are particularly preferably ones which have been
5 alkoxyated with ethylene oxide at the end of the alkoxylation and thus have primary hydroxyl groups.

Suitable polyester polyols can be prepared, for example, from organic dicarboxylic acids having from 2 to 12 carbon atoms,
10 preferably aliphatic dicarboxylic acids having from 4 to 6 carbon atoms, and polyhydric alcohols, preferably diols, having from 2 to 12 carbon atoms, preferably from 2 to 6 carbon atoms. The polyester polyols preferably have a functionality of from 2 to 4, in particular from 2 to 3, and a molecular weight of from 480 to
15 3000, preferably from 600 to 2000 and in particular from 600 to 1500.

The composite elements of the present invention are preferably produced using polyether polyalcohols as component (b) for
20 reaction with the isocyanates, advantageously ones having a mean functionality of from 2 to 8, preferably from 1.5 to 6, and a molecular weight of from 400 to 8000.

The use of polyether polyalcohols offers considerable advantages
25 as a result of improved resistance of the polyisocyanate polyaddition products to hydrolytic cleavage and due to the lower viscosity, in each case compared to polyester polyalcohols. The improved resistance to hydrolysis is of particular advantage when the products are used in shipbuilding. The lower viscosity of the
30 polyether polyalcohols and the reaction mixture for preparing (ii) comprising the polyether polyalcohols makes it possible to fill the space between (i) and (iii) with the reaction mixture for producing the composite elements more quickly and simply. Owing to the considerable dimensions of, in particular,
35 structural components in shipbuilding, low-viscosity liquids are of considerably advantage.

Further suitable isocyanate-reactive compounds are substances which have a hydrocarbon skeleton having from 10 to 40 carbon
40 atoms and from 2 to 4 groups which are reactive toward isocyanates. For the purposes of the present invention, hydrocarbon skeleton means an uninterrupted sequence of carbon atoms which is not interrupted by, for example, oxygen atoms as in the case of ethers. As such substances, hereinafter also
45 referred to as (b3), it is possible to use, for example, castor oil and its derivatives.

The isocyanate-reactive compounds used in the process of the present invention may also include, in addition to the abovementioned compounds having a usual molecular weight of from 400 to 8000, diols and/or triols having molecular weights of from 60 to < 400 as chain extenders and/or crosslinkers. The addition of chain extenders, crosslinkers or, if desired, mixtures thereof can prove to be advantageous for modifying the mechanical properties, e.g. the hardness. The chain extenders and/or crosslinkers preferably have a molecular weight of from 60 to 300. Suitable chain extenders/crosslinkers are, for example, aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic diols having from 2 to 14, preferably from 4 to 10, carbon atoms, e.g. ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,10-decanediol, o-, m-, p-dihydroxycyclohexane, diethylene glycol, dipropylene glycol and preferably 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol and bis(2-hydroxyethyl)hydroquinone, triols, such as 1,2,4-, 1,3,5-trihydroxycyclohexane, glycerol and trimethylolpropane, low molecular weight hydroxyl-containing polyalkylene oxides based on ethylene oxide and/or 1,2-propylene oxide and the abovementioned diols and/or triols as initiator molecules and/or diamines such as diethyltoluenediamine and/or 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine.

If chain extenders, crosslinkers or mixtures thereof are employed for preparing the polyisocyanate polyaddition products, they are advantageously used in an amount of from 0 to 30% by weight, preferably from 1 to 30% by weight, based on the weight of all the isocyanate-reactive compounds (b) used.

In addition, it is possible to use aliphatic, araliphatic, cycloaliphatic and/or aromatic carboxylic acids as (b) to optimize the curing behavior in the preparation of (ii). Examples of such carboxylic acids are formic acid, acetic acid, succinic acid, oxalic acid, malonic acid, glutaric acid, adipic acid, citric acid, benzoic acid, salicylic acid, phenylacetic acid, phthalic acid, toluenesulfonic acid, derivatives of the acids mentioned, isomers of the acids mentioned and any mixtures of the acids mentioned. The proportion by weight of these acids can be from 0 to 5% by weight, preferably from 0.2 to 2% by weight, based on the total weight of (b).

The component (b) used is preferably a mixture comprising:

(b1) from 40 to 99% by weight of a polyether polyalcohol having a mean functionality of from 1.5 to 2.99 and a mean molecular weight of from 400 to 8000 and

(b2) from 1 to 60% by weight of a polyether polyalcohol having a mean functionality of from 3 to 5 and a mean molecular weight of from 150 to 8000, where the weights indicated are in each case based on the total weight of the mixture.

5

The component (b) used is particularly preferably a mixture comprising:

- 10 (b1) from 40 to 98 % by weight, preferably from 50 to 80% by weight, of a polyether polyalcohol having a mean functionality of from 1.9 to 3.2, preferably from 2.5 to 3, and a mean molecular weight of from 2,500 to 8000,
- (b2) from 1 to 30% by weight, preferably from 10 to 25% by weight, of a polyether polyalcohol having a mean
- 15 functionality of from 1.9 to 3.2, preferably from 2.5 to 3, and a mean molecular weight of from 150 to 399 and
- (b3) from 1 to 30% by weight, preferably from 10 to 25% by weight, of at least one aliphatic, cycloaliphatic and/or
- 20 araliphatic diol having from 2 to 14, preferably from 4 to 10, carbon atoms, where the weights indicated are in each case based on the total weight of the mixture.

The weight ratio of polyether polyalcohols to polyester polyalcohols in the component (b) is preferably > 100, particularly preferably > 1000; in particular, no polyester polyalcohols are used as (b) for preparing (ii).

In addition, the curing behaviour of the reaction mixture for preparing (ii) can be improved by the use of amine-initiated polyether polyalcohols. Preferably, the compounds (b) and also the other components for preparing (ii) have a very low water content in order to avoid the formation of carbon dioxide by reaction of the water with isocyanate groups.

35 As catalyst (d), it is possible to use generally known compounds which strongly accelerate the reaction of isocyanates with the compounds which are reactive toward isocyanates; preference is given to using a total catalyst content of from 0.001 to 15% by weight, in particular from 0.05 to 6% by weight, based on the

40 weight of all the isocyanate-reactive compounds used. For example, the following compounds can be employed: triethylamine, tributylamine, dimethylbenzylamine, dicyclohexylmethylamine, dimethylcyclohexylamine, bis(N,N,-dimethylaminoethyl) ether, bis(dimethylaminopropyl)urea, N-methyl morpholine or

45 N-ethylmorpholine, N-cyclohexylmorpholine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, N,N,N',N'-tetramethylbutanediamine,

10

- N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diamine,
 pentamethyldiethylenetriamine, dimethylpiperazine,
 N-dimethylaminoethylpiperidine, 1,2-dimethylimidazole,
 1-azabicyclo[2.2.0]octane, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (Dabco)
 5 and alkanolamine compounds such as triethanolamine,
 triisopropanolamine, N-methyldiethanolamine and
 N-ethyldiethanolamine, dimethylaminoethanol,
 2-(N,N-dimethylaminoethoxy)ethanol,
 N,N',N''-tris(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazines, e.g.
 10 N,N',N''-tris(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazine, iron(II)
 chloride, zinc chloride, lead octoate and preferably tin salts,
 such as tin dioctoate, tin diethylhexanoate, dibutyltin dilaurate
 and/or dibutyldilauryltin mercaptide,
 2,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine,
 15 tetraalkylammoniumhydroxide, such as tetramethylammonium
 hydroxide, alkali metal hydroxides, such as sodium hydroxide,
 alkali metal alkoxides such as sodium methoxide and potassium
 isopropoxide, and/or alkali metal salts of long-chain fatty acids
 having from 10 to 20 carbon atoms and possibly lateral OH groups.
 20
- It has been found to be very advantageous to carry out the
 preparation of (ii) in the presence of (d) in order to accelerate
 the reaction.
- 25 If desired, (e) auxiliaries and/or additives can be incorporated
 into the reaction mixture for preparing the polyisocyanate
 polyaddition products (ii). Examples which may be mentioned are
 fillers, surface-active substances, dyes, pigments, flame
 retardants, hydrolysis inhibitors, fungistatic and bacteriostatic
 30 substances and the abovementioned molecular sieves and foam
 stabilizers.

- Possible surface-active substances are, for example, compounds
 which serve to aid the homogenization of the starting materials
 35 and may also be suitable for regulating the structure of the
 polymers. Examples which may be mentioned are emulsifiers such as
 the sodium salts of castor oil sulfates or of fatty acids and
 also amine salts of fatty acids, e.g. diethylamine oleate,
 diethanolamine stearate, diethanolamine ricinoleate, salts of
 40 sulfonic acids, e.g. alkali metal or ammonium salts of
 dodecylbenzene- or dinaphthylmethanedisulfonic acid and
 ricinoleic acid. The surface-active substances are usually
 employed in amounts of from 0.01 to 5% by weight, based on 100%
 by weight of all the isocyanate-reactive compounds (b) used.

Suitable flame retardants are, for example, tricresyl phosphate, tris(2-chloroethyl) phosphate, tris(2-chloropropyl) phosphate, tris(1,3-dichloropropyl) phosphate, tris(2,3-dibromopropyl) phosphate, tetrakis(2-chloroethyl) ethylenediphosphate, dimethyl
5 methanephosphonate, diethyl diethanolaminomethylphosphonate and also commercial halogen-containing flame-retardant polyols. Apart from the abovementioned halogen-substituted phosphates, it is also possible to use inorganic or organic flame retardants such as red phosphorus, hydrated aluminum oxide, antimony trioxide,
10 arsenic oxide, ammonium polyphosphate and calcium sulfate, expendable graphite or cyanuric acid derivatives such as melamine, or mixtures of at least two flame retardants such as ammonium polyphosphates and melamine and also, if desired, maize starch or ammonium polyphosphate, melamine and expendable
15 graphite and/or aromatic or aliphatic polyesters for making the polyisocyanate polyaddition products flame resistant. In general, it has been found to be advantageous to use from 5 to 50% by weight, preferably from 5 to 25% by weight, of the flame retardants mentioned, based on the weight of all the
20 isocyanate-reactive compounds used.

For the purposes of the present invention, fillers, in particular reinforcing fillers, are the customary organic and inorganic fillers, reinforcing materials, weighting agents, agents for
25 improving the abrasion behavior in paints, coatings, etc., known per se. Specific examples are: inorganic fillers such as silicious minerals, for example sheet silicates such as antigorite, serpentine, hornblends, amphiboles, chrysotile and talc, metal oxides such as kaolin, aluminum oxides, titanium
30 oxides and iron oxides, metal salts such as chalk, barite and inorganic pigments such as cadmium sulfide and zinc sulfide, and also glass, etc. Preference is given to using kaolin (china clay) aluminum silicate and coprecipitates of barium sulfate and aluminum silicate and also natural and synthetic fibrous minerals
35 such as wollastonite, and short metal or glass fibers. Suitable organic fillers are, for example: carbon, melamine, rosin, cyclopentadienyl resins and graft polymers and also cellulose fibers, polyamide, polyacrylonitrile, polyurethane or polyester fibers based on aromatic and/or aliphatic dicarboxylic esters
40 and, in particular carbon fibers. The inorganic and organic fillers can be used individually or as mixtures.

In the preparation of (ii), preference is given to using from 10 to 70% by weight of fillers, based on the weight of (ii), as (e)
45 auxiliaries and/or additives. Preferred fillers are talc, kaolin, calcium carbonate, barite, glass fibers and/or glass microspheres. The size of the filler particles is preferably

12

selected such that the introduction of the components for preparing (ii) into the space between (i) and (iii) is not hindered. The fillers particularly preferably have particle sizes of < 0.5 mm.

5

The fillers are preferably used in admixture with the polyol component in the reaction for preparing the polyisocyanate polyaddition products.

- 10 The fillers can serve to reduce the coefficient of thermal expansion of the polyisocyanate polyaddition products which is greater than, for example, that of steel and thus to match it to that of steel. This is particularly advantageous for obtaining a permanently strong bond between the layers (i), (ii) and (iii),
15 since it reduces the stresses between the layers when temperature changes occur.

The weight of (ii) corresponds by definition to the weight of the components (a), (b) and (c) and also, if used, (d) and/or (e)

- 20 employed for the preparation of (ii).

For the reaction with (a), i.e. for preparing (ii), particular preference is given to using a mixture comprising:

- 25 (b1) from 40 to 98% by weight, preferably from 50 to 80% by weight, of a polyether polyalcohol having a mean functionality of from 1.9 to 3.2, preferably from 2.5 to 3, and a mean molecular weight of from 2500 to 8000,
(b2) from 1 to 30% by weight, preferably from 10 to 25% by
30 weight, of a polyether polyalcohol having a mean functionality of from 1.9 to 3.2, preferably from 2.5 to 3, and a mean molecular weight of from 150 to 399 and
(b3) from 1 to 30% by weight, preferably from 10 to 25% by
weight, of at least one aliphatic, cycloaliphatic and/or
35 araliphatic diol having from 2 to 14, preferably from 4 to 10, carbon atoms,

- where the weights indicated for (b1), (b2) and (b3) are in each case based on the weight of the sum of the components (b1), (b2)
40 and (b3),

- (e1) from 0.001 to 10% by weight, based on the total weight of the mixture, of foam stabilizers,

45 and

(e2) from 0 to 5, based on the total weight of the mixture, of molecular sieves.

- To prepare the polyisocyanate polyaddition products used
- 5 according to the present invention, the isocyanates and the compounds which are reactive toward isocyanates are reacted in such amounts that the equivalence ratio of NCO groups of the isocyanates to the sum of the reactive hydrogen atoms of the compounds which are reactive toward isocyanates is 0.85 - 1.25:
- 10 1, preferably 0.95 - 1.15 : 1 and in particular 1 - 1.05 : 1. If (ii) contains at least some bound isocyanurate groups, it is usual to employ a ratio of NCO groups to the sum of reactive hydrogen atoms of 1.5 - 60:1, preferably 1.5 - 8:1.
- 15 The polyisocyanate polyaddition products are usually prepared by the one-shot method or by the prepolymer method, for example by means of the high-pressure or low-pressure technique.

It has been found to be particularly advantageous to employ the

20 two-component process and to combine the isocyanate-reactive compound (b) and any catalysts (d) and/or auxiliaries and/or additives (e) as component (A) and preferably mix them intimately with one another, and to use the isocyanates (a) as component (B).

25 The component (c) can be added into the reaction mixture comprising (a), (b) and, if desired, (d) and (e), and/or be added to the individual components (a), (b), (A) and/or (B) described above. The component which is mixed with (c) is usually in liquid

30 form. The component is preferably mixed into the component (b).

The mixing of the appropriate component with (c) can be carried out by generally known methods. For example, (c) can be introduced into the appropriate component by means of generally known

35 charging equipment, for example air charging equipment, preferably under pressure, for example from a pressure vessel or compressed by means of a compressor, e.g. through a nozzle. The corresponding components are preferably thoroughly mixed with (c) so that gas bubbles of (c) in the usually liquid component

40 preferably have a size of from 0.0001 to 10 mm, particularly preferably from 0.0001 to 1 mm.

The content of (c) in the reaction mixture for preparing (ii) can be determined via the density of the reaction mixture in the

45 return line of the high-pressure machine using generally known measuring instruments. The content of (c) in the reaction mixture can be regulated on the basis of this density by means of a

control unit, preferably automatically. The component density can be determined and regulated on-line during the customary circulation of the material in the machine, even at a very low circulation rate.

5

The sandwich element can be produced, for example, by sealing the space between (i) and (ii) which is to be filled with the starting components for preparing (ii) except for an inlet and outlet for the starting components and introducing the starting
10 components (a), (b), (c) and, if used, (d) and/or (e), preferably in mixed form, via the inlet, preferably using a customary high-pressure machine, into the space between (i) and (iii).

The starting components are usually mixed at from 0 to 100°C,
15 preferably from 20 to 60°C, and are, as described above, introduced into the space between (i) and (iii). Mixing can be carried out mechanically by means of a stirrer or a stirring screw, but preferably by means of the countercurrent principle customary in high-pressure machines, in which high-pressure jets
20 of the A and B components meet and mix in the mixing head. The jet of each component can also be divided. The reaction temperature, i.e. the temperature at which the reaction occurs, is usually > 20°C, preferably from 50 to 150°C.

25 The polyisocyanate polyaddition products (ii) of the composite elements produced according to the present invention preferably have a modulus of elasticity of > 275 MPa in the temperature range from -45 to +50°C (in accordance with DIN 53457), an adhesion to (i) and (iii) of > 4 MPa (in accordance with DIN
30 53530), an elongation of > 30% in the temperature range from -45 to +50°C (in accordance with DIN 53504), a tensile strength of > 20 MPa (in accordance with DIN 53504) and a compressive strength of > 20 MPa (in accordance with DIN 53421).

35 The composite elements which can be produced by the process of the present invention have the following advantages compared to known constructions:

- Owing to the use of (c), shrinkage of (ii) and thus impairment of
40 the adhesion of (ii) to (i) and (iii) can be avoided.
- Struts and similar stiffening elements become virtually completely superfluous. This leads to a considerable cost reduction in production due to savings in materials and to significantly simpler corrosion protection.
- 45 • When used in shipbuilding, the reduced weight results in a higher tonnage or reduced fuel consumption.

- Maintenance is significantly simplified, for example with regard to corrosion protection. As a result, maintenance does not have to be carried out as often.
- The sandwich structure incorporating the polyisocyanate polyaddition product, for example the polyurethane elastomer, leads to better energy absorption and thus reduced crack propagation. Known steel structures have a strong tendency to crack formation on further stressing after perforation, i.e. the leak spreads over a large area of the ship's hull. This minimizes the damage risk in the case of accidents or when under extreme stress. This improved safety standard is particularly advantageous for tankers.
- The preferred polyisocyanate polyaddition products based on polyether polyalcohols are more resistant to hydrolytic degradation than are products based on polyester polyalcohols. This offers considerable advantages, particularly for use of the composite elements in shipbuilding.
- The preferred reaction mixture comprising the polyether polyalcohols for preparing (ii) has a significantly lower viscosity than reaction mixtures based on polyester polyalcohols. This makes possible simpler and faster manufacture of the composite elements.
- The preferred content of fillers in the preferred polyisocyanate polyaddition products reduces the coefficient of thermal expansion of (ii) and thus enables it to be matched to the coefficients of (i) and (iii). Stresses between (i), (ii) and (iii) due to temperature changes, in particular due to the ambient temperature, for example different water temperatures in the case of ships' hulls, can be reduced according to the present invention. The adhesion of (ii) to (i) and (iii) is lastingly improved as a result.
- The preferred sandblasting of the surfaces of (i) and (iii) enables the adhesion of (ii) to (i) and (iii) to be significantly improved. The improved adhesion gives a more stable and more durable structural element.

Accordingly, the composite elements obtainable according to the present invention are used primarily in areas which require structural elements that withstand large forces, for example as structural components in shipbuilding, e.g. in ships' hulls, for example ships' double hulls comprising an outer and an inner wall, and hold covers, or in civil engineering construction, for example bridges, or as structural elements in housing construction, particularly in high-rise buildings.

16

The composite elements of the present invention should not be confused with classic sandwich elements which comprise a rigid polyurethane and/or polyisocyanurate foam core and are customarily used for thermal insulation. Such known sandwich
5 elements would be unsuitable for the applications mentioned because of their comparatively low mechanical strength.

10

15

20

25

30

35

40

45

We claim:

1. A composite element having the following layer structure:
 - (i) from 2 to 20 mm of metal,
 - (ii) from 10 to 100 mm of polyisocyanate polyaddition products obtainable by reacting (a) isocyanates with (b) compounds which are reactive toward isocyanates in the presence of from 0.1 to 50% by volume, based on the volume of the polyisocyanate polyaddition products, of at least one gas (c) and also, if desired, (d) catalysts and/or (f) auxiliaries and/or additives,
 - (iii) from 2 to 20 mm of metal.
2. A composite element as claimed in claim 1 comprising air as gas (c).
3. A composite element as claimed in claim 1 comprising foam stabilizers as (e).
4. A composite element as claimed in claim 1, wherein at least one polyether polyol is used as (b).
5. A composite element as claimed in claim 1 comprising (ii) from 10 to 70% by weight of fillers, based on the weight of (ii), as (e) auxiliaries and/or additives.
6. A composite element as claimed in claim 1, wherein (ii) has a modulus of elasticity of > 275 MPa in the temperature range from -45 to $+50^{\circ}\text{C}$, and adhesion to (i) and (iii) of > 4 MPa, an elongation of $> 30\%$ in the temperature range from -45 to $+50^{\circ}\text{C}$, a tensile strength of > 20 MPa and a compressive strength of > 20 MPa.
7. A process for producing a composite element as claimed in any of claims 1 to 5, wherein polyisocyanate polyaddition products (ii) which adhere to (ii) and (iii) are prepared between (i) and (iii) by reacting (a) isocyanates with (b) compounds which are reactive toward isocyanates in the presence of from 0.1 to 50% by volume, based on the volume of the polyisocyanate polyaddition products, of at least one gas (c) and also, if desired, (d) catalysts and/or (e) auxiliaries and/or additives.

8. A process as claimed in claim 7, wherein the reaction is carried out in a closed mold.
9. A process as claimed in claim 7, wherein use is made of a mixture comprising:
- (b1) from 40 to 98% by weight, preferably from 50 to 80% by weight, of a polyether polyalcohol having a mean functionality of from 1.9 to 3.2, preferably from 2.5 to 3, and a mean molecular weight of from 2500 to 8000,
- (b2) from 1 to 30% by weight, preferably from 10 to 25% by weight, of a polyether polyalcohol having a mean functionality of from 1.9 to 3.2, preferably from 2.5 to 3, and a mean molecular weight of from 150 to 399 and
- (b3) from 1 to 30% by weight, preferably from 10 to 25% by weight, of at least one aliphatic, cycloaliphatic and/or araliphatic diol having from 2 to 14, preferably from 4 to 10, carbon atoms,
- where the weights indicated for (b1), (b2) and (b3) are in each case based on the weight of the sum of the components (b1), (b2) and (b3),
- (e1) from 0.001 to 10 % by weight, based on the total weight of the mixture, of foam stabilizers,
- and
- (e2) from 0 to 5, based on the total weight of the mixture, of molecular sieves.
10. A composite element obtainable by a process as claimed in claim 7.
11. The use of a composite element as claimed in any of claims 1 to 6 or 10 as a structural component in shipbuilding, for example in ships' hulls and hold covers, or in civil engineering constructions, for example bridges.
12. A ship or bridge comprising a composite element as claimed in any of claims 1 to 6 or 10.

5

10

15

20

25

30

35

40

45